

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-117898

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月29日

D 21 H 1/28
C 08 L 9/10
C 09 D 3/727
D 21 H 1/22

L A Z
P G P

A-7199-4L
A-6714-4J
A-6516-4J
Z-7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 紙塗被組成物

⑮ 特 願 昭60-253758

⑯ 出 願 昭60(1985)11月14日

⑰ 発 明 者 鶴 岡 勝 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑰ 発 明 者 杉 江 正 寛 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑰ 発 明 者 浜 口 千 里 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑰ 代 理 人 弁理士 中居 雄三

明 細 書

1. 発明の名称

紙塗被組成物

2. 特許請求の範囲

脂肪族共役ジエン25-50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.5-10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体40-74.5重量%を重合して得られ、そのトルエン不溶分が15-45重量%である共重合体のラテックス(ラテックス(A))と

脂肪族共役ジエン25-50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.5-10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体40-74.5重量%を重合して得られ、そのトルエン不溶分が30重量%以上の共重合体のラテックス(ラテックス(B))とを

固形物基準で合計量が100重量部になるようにラテックス(A)70-95重量部に対してラテックス(B)を30-5重量部加えてなるラテックス混合物と顔料とを含有する紙塗被組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紙塗被組成物に関し、詳しくは強度、更には接着強度、耐水性、耐ブリスケー性等の性質に優れた紙塗被組成物に関する。

(従来技術)

従来からカルボキシ変性ブタジエンスチレン共重合体ラテックスは、単独あるいはカゼイン、蛋白質、デンプン、ポリビニルアルコール等の天然または合成バインダーと併用して紙の顔料塗被加工用バインダーとして広く使用されている。

これらカルボキシ変性ブタジエンスチレン共重合体ラテックスを含有した紙塗被組成物で処理した顔料塗被紙(コート紙)は、白色度、光沢等の種々の性質に優れているため様々な用途に大量に使用されている。

近年、コート紙に対する需要の伸びは著しく、それに伴って高速塗工化が一層進められ、更に塗工時の乾燥エネルギー節減による低コスト化等の目的でカラー固形分の高温硬化も進められている。

特開昭62-117898(2)

これら高速塗工および高濃度化に伴い紙塗組合物にも種々の性質が求められるようになった。

高速塗工においては、操業面からコール汚れのないことがより強く求められる。一方、高濃度化においては、紙塗組合物(カラー)の粘度が高くなって流動性が悪化し、操業性が低下するという問題が生じる。この対策としては、顔料面からは流動性の良好な微粒子の重質炭酸カルシウムの使用比率を上げる方法が、またバインダー面からは増粘作用の大きいカゼイン、デンプン等の天然の水溶性バインダー量を減少させて相対的にバインダーをラテックスリッチにする方法が一般的に取られている(例えば、TAPPI Coatings Conference '79参照)。しかし、これらの方法によっても改良効果は十分でなく、生産の効率を高めるために、操業性の優れた紙塗組合物が要求されるようになって来ている。

また、最近の印刷物の急増によって、特にオフセット印刷での高速印刷化の傾向に伴い、オフセ

ット用顔料塗紙および顔料バインダーには次のような性質が要求されるようになって来ている。

その一つは、印刷時の顔料塗紙面に対する機械的な力に抗して顔料の脱落および塗紙層の基紙からの剥離を防止し、美麗な印刷を可能とする性質である。このためには、顔料粒子相互間ならびに顔料塗紙層とその支持体である基紙との間の接着が堅固であることが必要である。このような紙表面の破壊は印刷速度が大きくなればなるほど、また重ね刷り回数が多くなればなるほど激しくなる。従って、それに耐える顔料塗紙が要求され、そのためには使用する顔料バインダーは、優れた接着力を有するものでなくてはならない。

もう一つの性質は、耐水性である。オフセット印刷では、その印刷方式特有の「湿し水」を使用するが、その湿し水において印刷による機械的な力の抗する強さ、即ち、耐水性を有することが要求される。

もう一つの性質は、耐ブリスター性である。特に、輪転オフセット印刷の場合には、印刷方式の

性質上、高速印刷の後で高温かつ高速で乾燥するため、「火ぶくれ(ブリスター)」が発生しやすく、このブリスターが発生すると印刷紙の商品価値が大きく損なわれることになる。このブリスターの発生は顔料バインダーが大きな要因であるため、使用する顔料バインダーは優れた耐ブリスター性を有することが必要とされる。

(発明が解決しようとする問題点)

上述の通り、操業性に優れ、更に接着強度、耐水性、耐ブリスター性等の性質にも優れた塗紙組合物は未だ得られていない。従って、このような性質を備え、現在の印刷業界の要望に答える塗紙組合物の開発が望まれていた。

従って、本発明は、操業性に優れ、更に接着強度、耐水性、耐ブリスター性等の性質にも優れた塗紙組合物を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、鋭意検討した結果、後記するラテックス(A)とラテックス(B)とを特定の割合

で混合して得られたラテックス混合物を使用すると上記目的が達成できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は

脂肪族共役ジエン25-50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.5-10重量%、およびこれらと共重合可能な他の単量体40-74.5重量%を重合して得られ、そのトルエン不溶分が15-45重量%である共重合体のラテックス(ラテックス(A))と

脂肪族共役ジエン25-50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.5-10重量%、およびこれらと共重合可能な他の単量体40-74.5重量%を重合して得られ、そのトルエン不溶分が80重量%以上の共重合体のラテックス(ラテックス(B))とを

固形分基準で合計量が100重量部になるようにラテックス(A)70-95重量部に対してラテックス(B)を30-5重量部加えてなるラテックス混合物と顔料とを含有することを特徴とす

特開昭62-117898 (3)

る紙張組成成分に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

(a) ラテックス (A)

ラテックス (A) の共重合体は、脂肪族共役ジエン 25-50 重量%、エチレン性不飽和カルボン酸 0.5-10 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 40-74.5 重量%とを乳化重合させて得られる。

脂肪族共役ジエンの代表例としては、ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等を挙げることができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。その使用割合は、共重合体に適度な弾性および膜の硬さを与えるために、単量体の全重量基準で25-50重量%の範囲になくなくてはならない。25重量%未満では硬くて脆い共重合体を得られ、一方、50重量%を超えると柔らかくなりすぎ、耐水性が劣る。好ましい使用割合は、25-40重量%である。

エチレン性不飽和カルボン酸の代表例としては、

キルエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸のアルキルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル等を挙げることができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの共重合可能なその他の単量体は、共重合体に適度な硬さ、弾性および耐水性を付与するために、単量体の全重量基準で40-74.5重量%の割合で使用される。好ましい使用割合は、53-74重量%である。

共重合体のトルエン不溶分は、15-45重量%の範囲になくなくてはならない。15重量%未満では、接着強度があり、更に操業性が低下する。一方、45重量%を超えると、耐ブリスター性が劣り好ましくない。なお、好ましいトルエン不溶分は20-40重量%である。

なお、本発明におけるトルエン不溶分とは、所調ゲル含量であり、後記実施例に記載した方法に

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のモノまたはジカルボン酸を挙げることが出来る。更に、ジカルボン酸無水物も使用する事ができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。その使用割合は、単量体の全重量基準で0.5-10重量%、好ましくは1-7重量%である。0.5重量%未満では、接着力、機械的安定性が低下し、一方、10重量%を超えると、ラテックスの粘度が高くなりすぎ、その取り扱い(ハンドリング)が難しくなり、更には操業性が低下する。

上記の単量体と共重合可能な他の単量体の代表例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアクリル酸あるいはメタクリル酸のアル

より誘導されたものである。

上記の単量体の乳化重合は、従来公知の方法によっておこなうことができ、得られる共重合体のトルエン不溶分が上記の範囲内にあるかぎり、その方法、条件等については、特に制限はない。例えば、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤、重合連鎖移動剤等の存在下に、常圧または加圧下に、50-90℃程度の温度で行うことができる。

乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を使用することができる。重合開始剤の代表例としては、キヌメンヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソブチルベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素等の無機過酸化物等を挙げることができる。また、重合連鎖移動剤の代表例としては、ヒードシルメルカプタン、ノードシルメルカプタン、メルカプトエタノールなどのメルカプタン類、タービノーレン、ジベンテン、ヒートルビネンおよび少量の他の環状テ

特開昭62-117898 (4)

ルベン類よりなるテルベン混合物やクロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

トルエン不溶分は、重合連鎖移動剤の種類および量、エチレン系不飽和カルボン酸の種類および量、重合開始剤の種類および量、重合温度等を適宜コントロールすることによって調整することができる。

(b) ラテックス (B)

ラテックス (B) は、その共重合体のトルエン不溶分が80重量%以上、好ましくは85重量%以上である。ラテックス (B) の単量体成分、重合方法などはラテックス (A) に示した成分および方法が使用することができる。

ただし、ラテックス (B) における共重合体の脂肪族共役ジエンの使用量、即ち含量は、ラテックス (A) における共重合体中のそれよりも多いことが好ましく、特に少なくとも2重量%多いことが好ましい。この理由は、接着強度と耐ブリストー性の物性バランスが一段と優れたものが得ら

れるからである。この点からして、脂肪族共役ジエンの好適な使用割合は、30-45重量%である。

ラテックス (B) における共重合体のトルエン不溶分は、80重量%以上、好ましくは85重量%以上である。80重量%未満では、接着強度、操作性が低下して好ましくない。このようなトルエン不溶分は、ラテックス (A) の場合と同様にして調整することができる。

なお、ラテックス (A) とラテックス (B) とにおいて、構成単量体およびそれらの使用割合は、必ずしも同一である必要はなく、上記の条件が満たされるかぎり、異なる構成単量体、異なる使用割合であってもよい。

(c) ラテックス (A) とラテックス (B) との使用割合

本発明においては、ラテックス (A) とラテックス (B) とを混合して使用するが、この場合、固形分基準で合計量が100重量部になるようにラテックス (A) 70-95重量部に対してラテ

ックス (B) を30-5重量部、好ましくはラテックス (A) 75-90重量部に対してラテックス (B) を25-10重量部の割合にて混合する。ラテックス (B) の使用量が5重量部未満であると、本発明の効果が得られず、一方、30重量部を超えると耐ブリストー性の低下が大きく、好ましくない。

ラテックス (A) とラテックス (B) とを混合した混合ラテックスのトルエン不溶分は、好ましくは20-60重量%、更に好ましくは25-55重量%である。この範囲において、更に優れた効果を得ることができる。

(d) 紙塗液組成物

本発明の紙塗液組成物は、上記のラテックス (A) とラテックス (B) とのラテックス混合物と、顔料とからなるものである。この顔料は、紙塗液用に一般に使用されている鉱物性顔料であり、その代表例としては、クレイ、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、サリンホワイト等を挙げることができる。本発明の混合ラテックスは、

これら顔料のバインダーとして使用するものであり、必要に応じてカゼイン、デンプン、ポリビニルアルコール等の天然あるいは合成のバインダーと組み合わせて使用することができる。本発明の紙塗液組成物は、更に、一般に使用されている種々の配合剤、例えば、耐水性向上剤、耐水化反応促進剤、顔料分散剤、粘度調節剤、着色顔料、蛍光染料、pH調節剤等を任意に配合することができる。

本発明のラテックス混合物の顔料に対する使用割合は、固形分基準で、顔料100重量部に対して3-30重量部の範囲が好ましい。

(実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれら実施例に制約されるものではない。なお、部および%は、それぞれ重量部および重量%を意味する。

製造例

(ラテックス (A)、(B) の製造)

特開昭62-117898 (5)

攪拌および温度制御可能なオートクレーブに、表1に示す単量体成分、連鎖移動剤成分、過硫酸カリウム0.5部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、水150部を仕込み真空雰囲気下において、温度を50-80℃内で適宜調節しながら12時間反応させて、表1に示すラテックス(A-1)-(A-5)、(a-1)-(a-4)、(B-1)-(B-4)、および(b-1)-(b-3)を得た。これらラテックスの重合転化率はいずれも99%以上であった。

これらラテックスにおける共重合体のトルエン不溶分は、次の方法によって測定し、その結果を表1に示した。

(トルエン不溶分の測定法)

得られたラテックスをpH8.0に調整した後、イソプロパノールで凝固させ、凝固物を洗浄してから乾燥させた。その後、約0.3gの凝固物試料を100mlのトルエンに20時間浸漬した後、トルエン不溶分を測定し、試料に対する重量%で示す。

R1印刷機で印刷したときのビッキングの程度を肉眼で判定し、5段階法で評価した。点数の高いものほど接着強度は良好である。測定回数6回の平均値で示す。

(ハ) R1ウエットビック：耐水性の指標

R1印刷機でモルトンロールを用いて湿し水を与えたときのビッキングの程度を肉眼で判定し、5段階法で評価した。点数の高いものほど耐水性は良好である。測定回数6回の平均値を示した。

(ニ) 耐プリスター性

両面塗工した紙を調湿(約6%)し、加熱したオイルバスに投げ込み、プリスターが発生するときの最低温度を示す。温度が高いほうが耐プリスター性が良好である。

本発明の塗液組成物の評価結果は表2に示した。この評価結果から、本発明の塗液組成物は、接着性、接着強度、耐水性および耐プリスター性の特性バランスが高水準にあることが理解される。

比較例1-11

混合ラテックスとして、表3に示すような本発

実施例1-7

表1に示したラテックス(A)、(B)からなる混合ラテックスを用いて下記の処方により、紙塗液組成物を調製した。

混合ラテックス	10部
クレー(分散剤としてピロリン酸ソーダを0.5%含む)	80部
炭酸カルシウム	10部
酸化亜鉛	5部
水(全固形分が60%になるように添加した)	

これら紙塗液組成物について、次に述べる方法により、接着性、接着強度、耐水性、耐プリスター性を評価した。

(イ) ガムアップテスト：ロール汚れ性、即ち接着性の指標

塗工液をガムアップテスターを用いてゴムロール間で塗り、機械的せん断をかけてゴムロール上に凝固物が発生するまでの時間(分)を測定する。時間が長いほうが接着性が優れていることを示す。

(ロ) R1ドライビック：接着強度の指標

明の範囲外のラテックスを使用した以外は、実施例1-7の場合の同様にして、塗液組成物を調製し、その評価を行った。結果は、表3に示す。

比較例1, 4 比較例1においては、ラテックス(A)の共重合体のブタジエン(脂肪族共役ジエン)含量が本発明の範囲未満であり、接着強度、耐水性が劣る。比較例4では、同じブタジエン含量が本発明の範囲を超えており、接着性、耐水性が劣っている。

比較例2, 3 比較例2では、ラテックス(A)の共重合体のトルエン不溶分が本発明の範囲未満であり、接着性、接着強度、耐水性が劣っている。比較例3においては、同じトルエン不溶分が本発明の範囲を超えており、耐プリスター性が劣っている。

比較例5, 7 比較例5では、ラテックス(B)のブタジエン含量が本発明の範囲未満であり、接着強度、耐水性が劣っている。比較例7では、同じブタジエン含量が本発明の範囲を超えており、接着性、耐水性が劣っている。

特開昭62-117898(6)

比較例6 ラテックス(B)の共重合体のトルエン不溶分が本発明の範囲未満であり、操業性が劣っている。

比較例8、9、10 ラテックス(B)を配合しないで、本発明の範囲のラテックス(A)単独で用いた例であり、操業性が劣っている。

比較例11 本発明の範囲のラテックス(B)を単独で用いた例であり、耐ブリスター性、耐水性が劣っている。

表 1 (C)

	共重合体ラテックス(A)								
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	a-1	a-2	a-3	a-4
単量体仕込み組成(部)									
ブタジエン	28	28	33	40	28	15	28	28	55
スチレン	44	44	43	46	47	67	45	44	27
メチルメタクリレート	25	25	20	10	20	15	25	25	15
アクリロニトリル	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリルアミド	—	—	—	—	3	—	—	—	—
イタコン酸	2	2	4	2	2	3	2	2	2
アクリル酸	1	1	—	2	—	—	1	1	1
連鎖移動剤の仕込み組成(部)									
四塩化炭素	6	6	5	5	6	4.5	6	4	5
ヒードシルメルカプタン	—	0.4	0.4	0.6	—	—	1.5	—	1
共重合体のトルエン不溶分(%)	39	21	29	35	41	34	5	56	38

注(A-1)~(A-5):本発明の範囲内の共重合体ラテックス

(a-1)~(a-4):本発明の範囲外の共重合体ラテックス

特開昭62-117898 (7)

表 1 (2)

	共重合体ラテックス (B)							
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	b-1	b-2	b-3
単量体仕込み組成 (部)								
ブタジエン	31	35	35	42	42	20	35	60
スチレン	46	36	40	27	39	62	36	23
メチルメタクリレート	20	25	20	20	15	15	25	15
アクリロニトリル	—	—	—	7	—	—	—	—
アクリルアミド	—	—	2	—	—	—	—	—
イタコン酸	2	4	2	3	3	3	4	2
アクリル酸	1	—	1	1	1	—	—	—
連鎖移動剤の仕込み組成 (部)								
四塩化炭素	1.7	2.3	1.5	2.5	1	1.2	3.5	3.3
ヒードシルメルカプタン	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体のトルエン不溶分 (%)	85	85	90	85	94	83	70	96

注 (B-1)~(B-5) : 本発明の範囲内の共重合体ラテックス

(b-1)~(b-3) : 本発明の範囲外の共重合体ラテックス

表 2

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
共重合体ラテックス (A)	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
共重合体ラテックス (B)	B-2	B-2	B-2	B-1	B-5	B-4	B-3
(A) / (B) (部)	75 / 25	80 / 20	85 / 15	85 / 15	85 / 15	85 / 15	85 / 15
(評 価)							
ガムアップテスト (分)	48	44	43	41	43	43	49
R I ドライビック	4.5	4.3	4.3	4.0	4.4	4.5	4.4
R I ウェットビック	4.3	4.4	4.4	4.1	4.1	3.8	4.3
耐ブリスター性	200	205	210	220	215	200	200

特開昭62-117898(8)

表 3

	比 較 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
共重合体ラテックス (A)	a-1	a-2	a-3	a-4	A-1	A-1	A-1	A-1	A-3	A-4	—
共重合体ラテックス (B)	B-2	B-2	B-2	B-2	b-1	b-2	b-3	—	—	—	B-2
(A) / (B) (部)	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	100/0	100/0	100/0	0/100
(評 価)											
ガムアップテスト (分)	42	27	49	32	47	33	30	31	25	29	52
R I ドライビック	2.6	2.5	4.4	4.3	3.1	4.0	4.4	3.2	3.2	3.6	4.7
R I ウェットビック	2.9	2.7	4.1	2.7	3.8	4.0	2.9	4.5	4.2	3.9	3.2
耐ブリスト性	220	230	165	200	205	205	205	215	220	215	155

(発明の効果)

本発明の紙塗被組成物は、操業性に優れ、更に塗被紙の印刷時の接着性、耐水性および耐ブリスト性に優れており、工業的に有用なものである。

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 中居雄三

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.